



HENRY LE CHATELIER: PRIMO, MODERNO INTERPRETE DELLA CHIMICA DEI CEMENTI

In ambito chimico il nome di Henry Le Chatelier (1850-1936) richiama innanzitutto alla mente la nota legge che regola l'evoluzione di un equilibrio chimico sottoposto ad una perturbazione esterna. Tuttavia gli altri contributi che apportò alla chimica inorganica industriale, alla metallurgia chimica e alla tecnologia non sono trascurabili. Qui parliamo di lui soprattutto come primo, moderno interprete della chimica dei cementi.

Dedico questo lavoro alla memoria di mio padre Enzo (1911-1966), di professione mastro muratore



Lyon, 5e arr.

Mentre l'impiego del cemento calcareo come mezzo legante risale a parecchi millenni orsono, l'interpretazione dei fenomeni chimici che ne spiegano il comportamento è molto recente. Questa considerazione, valida in tanti altri casi, apre le "Riflessioni sulla storia della chimica del cemento" di Blezard [1], presentate nel maggio 1988 ad un meeting londinese della SCI (Society of Chemical Industry). Essa richiama alla mente il bel libro di Clifford D. Conner "Storia popolare della scienza" in cui l'autore, con l'aiuto di numerosi esempi, dimostra che fino a un paio di secoli fa "il processo di acquisizione della conoscenza è stato generalmente più un fatto di braccia che di cervelli; cioè di procedimenti empirici per tentativi successivi piuttosto che di applicazioni della teoria" [2]. In altre parole, l'accumulo e

la trasmissione del sapere naturale nella lavorazione della ceramica, nella tessitura, nella metallurgia, in agricoltura e anche nella medicina ha preceduto la corretta interpretazione dei fatti spesso di molti secoli. È avvenuto così anche per il leganti idraulici e i cementi il cui comportamento, fin dagli esordi della chimica moderna, destò immediato interesse. Cominciò Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) che, nei suoi primissimi lavori, s'interessò alla chimica del gesso (Fig. 1), minerale presente anche nei dintorni di Parigi e utilizzato per gli stucchi decorativi. Nel 1765 e nel 1766 presentò un paio di memorie



Fig. 1 - Gesso minerale

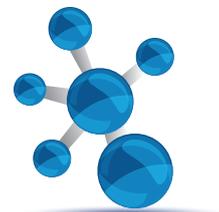


Fig. 2 - Louis Vicat (1786-1861)



Fig. 3 - Ago di Vicat

all'Académie des Sciences che furono pubblicate qualche anno dopo [3]. Oltre a studiare la composizione chimica del gesso, egli cercò di stabilire la differenza fra il minerale e il gesso da presa, determinò la solubilità e investigò il ruolo dell'acqua di cristallizzazione. Trascorsi alcuni decenni troviamo l'ingegnere Louis Vicat (1786-1861) (Fig. 2), considerato l'inventore del cemento artificiale, il quale nel 1817 pubblicò importanti studi sui leganti idraulici [4], cui ne seguirono altri [5] e da cui prese il nome il celebre "ago" utilizzato per determinare il tempo di presa dei cementi e delle calce idrauliche (Fig. 3). Possiamo considerare Vicat un "ispiratore" di Henry Le Chatelier (1850-1936) (Fig. 4), il cui nonno era amico e collaboratore di Vicat. Secondo quando dichiarato dallo stesso Le Chatelier fu proprio il ricordo degli esperimenti del nonno a orientarlo verso lo studio dei cementi [6].

È facile verificare che quando in ambito chimico si menziona il nome di Henry Le Chatelier, questo richiama alla mente *in primis* la nota legge che regola l'evoluzione di un equilibrio chimico sottoposto ad una perturbazione esterna. Si tratta, ricordiamolo, di un lavoro di poche pagine ma di carattere fondamentale, pubblicato nel 1884 sui *Comptes-Rendus* [7] e intitolato: *Sur un énoncé general des lois des équilibres*

chimiques. In tempi più recenti la legge ha assunto un valore che trascende l'ambito chimico poiché è stata estesa da Paul A. Samuelson all'economia [8]. Le Chatelier prese le mosse dalla legge di Jacobus Van't Hoff (1852-1911) relativa all'effetto della temperatura sugli equilibri, egualmente pubblicata nel 1884, sotto il titolo *Études de Dynamique Chimique* [9]. Oltre ad occuparsi del tema suddetto, ricordiamo che Le Chatelier fu un valente scienziato i cui interessi spaziavano in campi diversi e che aveva stretti collegamenti con l'industria chimica e metallurgica [10]. Si occupò a fondo anche di cementi, un tema che appassionava i chimici del suo tempo. A coloro che svolgono la loro attività nei laboratori di prova dei materiali da costruzione il suo nome suonerà familiare, visto che da lui prendono il nome le speciali "pinze" (Fig. 5) che vengono utilizzate per determinare il tempo di presa e la stabilità dei cementi (Norma UNI EN 196-3:2017) [11]. Il nucleo dei contributi di Le Chatelier alla conoscenza dei cementi si trova nella tesi di dottorato pubblicata nel 1887. Essa venne tradotta in inglese da Joseph Lathrop Mack e venne ripubblicata nel 1905 da McGraw [12]. Per la cronaca, in quegli anni furono introdotti i primi forni rotanti per i cementi (Fig. 6) [1].

Prima di procedere è opportuno tuttavia dare qualche notizia sulla biografia del personaggio e sull'insieme della sua opera.

Notizie biografiche

La fonte bibliografica più ricca e ordinata di notizie sulla vita e l'opera di Henry Le Chatelier è probabilmente il fascicolo speciale che la *Revue de Metallur-*

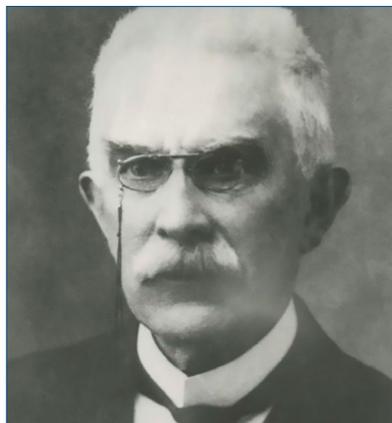


Fig. 4 - Henry Le Chatelier (1850-1936)

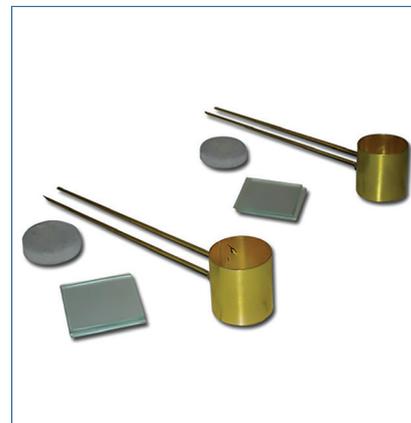


Fig. 5 - Pinze di Le Chatelier

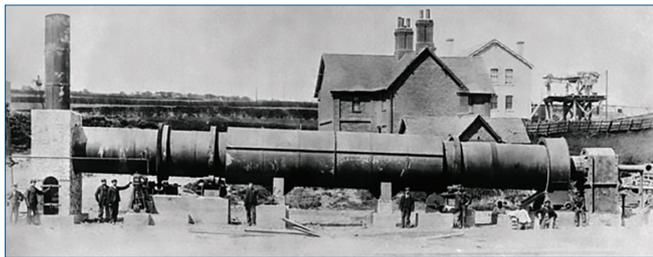


Fig. 6 - Primo forno rotante per i cementi (UK)

gie gli dedicò interamente all'inizio del 1937, quando erano trascorsi poco più di tre mesi dalla morte, avvenuta il 17 settembre 1936 a Miribel-les-Echelles, la località dove da anni passava le vacanze. Il fascicolo contiene ben nove contributi, il primo dei quali ad opera di Léon-Alexandre Guillet (1873-1946), professore di metallurgia e lavorazione dei metalli al Conservatoire National des Arts et Métiers, s'intitola "Sa vie - son oeuvre" [13]. La rivista era stata fondata nel 1904 dallo stesso Le Chatelier, che nel 1906 aveva cooptato Guillet nella direzione e che gli succederà nel 1920. La biografia scritta da Guillet è minuziosa e ad essa si rimanda per i particolari qui trascurati. Henry compì i primi studi al Collège Rollin e li proseguì all'Ecole Polytechnique dalla quale uscì all'età di diciannove anni per passare all'Ecole Supérieure des Mines. Nel frattempo frequentò il **laboratorio** di Henri Sainte-Claire-Deville all'Ecole Normale Supérieure e seguì le lezioni di Étienne-Jules Marey e Joseph Bertrand al Collège de France. Non trascurò affatto la cultura umanistica, affidandosi al docente di filosofia Thomas Victor Charpentier che gli fece capire, tra l'altro, "le strette relazioni fra il metodo scientifico e la composizione letteraria" [13]. Più tardi, nella sua attività di conferenziere, Le Chatelier insistette ancora sull'importante ruolo degli studi secondari e delle materie umanistiche. Una volta uscito dall'Ecole des Mines fu chiamato a far parte di una missione scientifica governativa con destinazione l'Algeria e poi, al ritorno, esercitò per un paio d'anni la funzione di ingegnere minerario a Besançon. Nel 1877, all'età di ventisette anni, fu chiamato all'Ecole des Mines per insegnarvi la Chimica Generale. Dopo dieci anni passò alla cattedra di Chimica Industriale, che avrebbe potuto occupare fino al pensionamento previsto per il 1919. Il suo corso d'insegnamento subì un'evoluzione nel corso degli anni e nel 1905 prese il nome di Metallurgia Generale. Dopo una supplenza di Chimica all'Ecole Polytechnique fu chiamato al Collège de France per

insegnarvi la Chimica Minerale (1898-1907). Si spostò infine alla Sorbonne per sostituire Henri Moissan, Nobel per la Chimica 1906, morto nel 1907. Alla Sorbonne restò fino al pensionamento.

L'opera

La letteratura scientifica registra i primi contributi di Le Chatelier a partire dal 1876 [13]. Cominciò con una nota sul ferro battuto presentata all'Académie, seguita nel 1879 da un'altra sulla rivelazione del grisou nell'aria delle miniere. Una volta passato all'Ecole des Mines prese ad occuparsi dei cementi, argomento che porterà fino alla tesi di dottorato. In tale periodo lo vediamo mettere a punto il pirometro che prenderà il suo nome, composto di due fili di platino e di platino-iridiato, adatto per misurare le alte temperature dei forni.

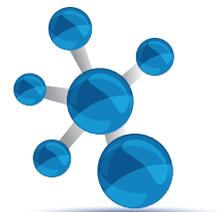
Una volta chiamato ad insegnare la chimica industriale e la metallurgia, i suoi interessi si spostarono sullo studio delle leghe, un campo che coltiverà con passione fino alla conclusione della sua vita professionale. L'elenco delle pubblicazioni di Le Chatelier comprende ben undici libri. Il loro elenco, completo di riferimenti bibliografici, si trova ancora in Guillet [13]. Tra questi, oltre la citata tesi sui leganti idraulici, ricordiamo: *Recherches experimentales et theoriques sur les equilibres chimiques* (1888), *Les mesures de températures élevées* (in collaborazione con Boudourd) (1900) e *L'introduction à l'étude de la métallurgie: le chauffage industriel* (1912), *La silice et les silicates* (1914). Per quanto riguarda i contributi sulle proprietà e la metallografia microscopica delle leghe vanno ricordati i cinque lavori che furono inclusi in *Contribution à l'étude des alliages* (1901).

Vanno rammentati anche *Science et industrie*, pubblicato nel 1925 e *Le Taylorisme* (1934), due opere rivelatrici di interessi che lo avvicinavano, come avvenne per il belga Solvay [14], alla sociologia e all'economia.

Le Chatelier e i cementi

Nelle sue "riflessioni", il citato Blezard individua nella tesi di Le Chatelier il "successo" dell'anno 1887, considerandolo un anno decisivo per la storia della chimica dei cementi, anche in seguito alle prove dei forni rotanti inventati pochi anni prima (Brevetto Ransome, 1885) [1]. Così si esprime in proposito: "Le Chatelier portò all'industria del cemento un contributo pratico di insolita abilità sperimentale e uno





teorico di meravigliose intuizioni, assieme e uno spirito di realizzazione che lo pose al primo posto tra tutti i suoi contemporanei” [1]. Ricorda, inoltre, che due anni dopo la morte venne pubblicamente onorato al 2° Simposio sulla Chimica dei Cementi che si tenne a Stoccolma nel 1938 e, a tal proposito, cita parte dell’omaggio a lui dedicato da R.H. Bouge, primo direttore della Portland Cement Association.

Come si è detto, il contributo complessivo di Le Chatelier a questo tema di ricerca è fondamentalmente riferibile alla sua tesi di dottorato in scienze, pubblicata nel 1887. Essa fu ampiamente riassunta e commentata nella citata *Revue de Metallurgie* [6] dal termochimico Etienne Rengade (1876-1947), già allievo di Joannis all’Istituto di Chimica Applicata di Parigi, poi passato all’industria.

Va tuttavia specificato che questa fu preceduta da alcune comunicazioni all’Académie presentate a nome dello stesso Le Chatelier dal socio Daubrée, professore all’Ecole des Mines, poi pubblicate, come da prassi, sui *Comptes Rendus*. La prima di queste comunicazioni venne pubblicata nel 1882 con il titolo *Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise* [15] poi, tra gennaio e giugno 1883 registriamo altre quattro comunicazioni tra cui una intitolata *Application des phénomènes de sursaturation à la théorie du durcissement de quelques ciments et mastics* [16].

Si sa che Le Chatelier iniziò le sue ricerche sui leganti idraulici e i cementi ripetendo le esperienze di Lavoisier sul gesso naturale e, in particolare, monitorando la perdita graduale dell’acqua di cristallizzazione in seguito al riscaldamento. Passò poi al gesso da presa di provenienza industriale e stabilì che doveva trattarsi di un idrato di formula $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Lo sintetizzò a partire dal minerale e cercò di chiarirne il meccanismo di presa compiendo numerosi esperimenti. I risultati ottenuti dal chimico svizzero J.C. De Marignac (1817-1894) lo aiutarono, così come le indagini sulla formazione di soluzioni sovrasature di gesso. Compiendo osservazioni al microscopio e confrontando il comportamento del gesso con quello del solfato di sodio arrivò a chiarire il meccanismo di presa. Due aspetti vanno sottolineati: i) Le Chatelier fu il primo a ricorrere al microscopio per studiare il fenomeno e ii) non contento di aver capito il comportamento del gesso, proseguì gli studi per generalizzare l’interpretazione ed estenderla a tutti i leganti idraulici. Procedendo per gradi, esaminò i silicati di

bario ed ottenne conferma che il meccanismo di presa era, almeno in un caso, analogo a quello del gesso. La forma anidra, una volta idratata, lasciava cristallizzare un composto con sei molecole d’acqua ($\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Dopo le ricerche sui silicati di bario lo troviamo impegnato sui cementi calcarei, intento a condurre uno studio sistematico sulle possibili combinazioni tra la calce, la silice, l’allumina e l’ossido ferrico, nonché sulle relative reazioni con l’acqua. Per seguire le possibili reazioni gli tornò oltremodo utile il pirometro termo-elettrico che aveva inventato. Cominciò a studiare quelle fra la silice e la calce preparando per la prima volta il silicato bicalcico, mentre non riuscì a preparare il tricalcico. Passò poi ai silicati di calcio idratati e giunse a stabilire la formula limite $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, lasciando precipitare la silice da una soluzione colloidale in eccesso di acqua di calce. Per quanto riguarda la formazione degli alluminati di calcio, fece reagire i costituenti allo stato fuso e dopo la solidificazione dei prodotti esaminò al microscopio sottili lamelle di prodotto ricavate dal solido. Terminati gli studi sugli alluminati indagò le reazioni fra silice e sesquiossido ferrico. Come si è detto, fu il primo a studiare al microscopio i clinker tagliati a fettine, così come avviene in petrografia. Fu appunto l’analisi microscopica e l’osservazione dell’attacco chimico condotto con reagenti diversi che gli permise di individuare i costituenti fondamentali dei clinker di cemento Portland (Fig. 7). Poco tempo dopo (1897), il geologo svedese Alfred Elis Törnebohm (1838-1911) conì i nomi di alite, celite

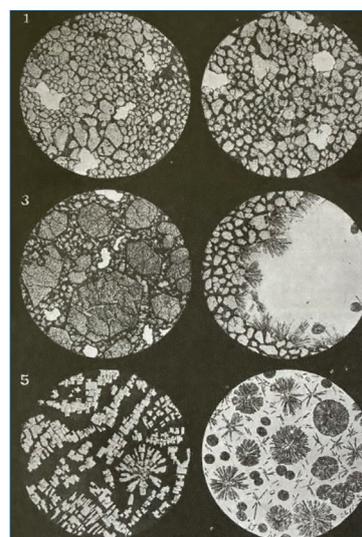
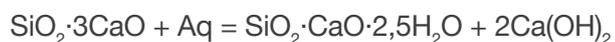


Fig. 7 - Analisi microscopica dei cementi dalla tesi di Le Chatelier

e belite per tre costituenti del clinker, cui si aggiunge la fase ferrica [17].

Le Chatelier intuì che le proprietà dei leganti idraulici derivavano dalla sovrapposizione di fenomeni di tipo chimico (idratazione), fisico (cristallizzazione) e meccanico (indurimento). Stabilì che il ferro non esercitava alcun ruolo nei cementi Portland e concluse [12] che la reazione fonda-

tale che provocava l'indurimento dei cementi era la seguente:



cui si aggiungeva l'idratazione dell'alluminato



La summenzionata tesi di dottorato [12] comprende anche capitoli di carattere più applicativo in cui si parla di:

- fabbricazione e impiego industriale dei cementi;
- composizione e calcinazione dei cementi Portland e delle calce idrauliche;
- degradazione delle malte idrauliche all'aria e per azione dell'acqua, compresa quella marina.

Risulta particolarmente interessante la parte riguardante i limiti di composizione merceologica e quella sulla degradazione dovuta all'acqua marina. A questo proposito, nel 1904, Le Chatelier pubblicò un volume per l'editore Dunod [18].

Nelle osservazioni conclusive, laddove vengono discussi i metodi di prova per il controllo dei leganti idraulici si trova un'interessante osservazione che ci riporta curiosamente alle considerazioni iniziali sul sapere empirico tramandato dai nostri progenitori. Scrive dunque Le Chatelier: "non esistono saggi meritevoli di ogni fiducia, il solo metro di giudizio della qualità dei materiali idraulici è di assicurarsi personalmente che il prodotto considerato sia identico ad uno simile, avente la stessa origine e impiegato con successo molti anni prima" [12]. Da allora sono stati compiuti molti passi avanti ma l'atteggiamento critico nella valutazione del dato sperimentale aiuta tuttora ad evitare conclusioni illogiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.G. Bleazard, Reflections on the History of the Chemistry of Cement, SCI Lecture Papers Series LPS 2000, 0104.
- [2] C.D. Conner, Storia Popolare della Scienza, Tropea Ed., Milano, 2008, p. 21.
- [3] A.N. Meldrun, *Isis*, 1933, **19**(2), 330.
- [4] L. Vicat, *Ann. Chim. Phys.*, 817, **5**, 387.
- [5] L. Vicat, Resume des connaissances positives actuelles sur les qualites, les choix et la convenance reciproque des materiaux propres a la fabrication des mortiers et

ciments calcaires; suivi de notes et tableaux d'experiences justificatives, Firmin Didot, Paris 1828.

- [6] E. Rengade, *Rev. Metallurgie*, 1937, **34**(1), 65.
- [7] H. Le Chatelier, *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 99 (année 1884), p. 786.
- [8] P.A. Samuelson, *Econometrica*, 1960, **28**(2), 368.
- [9] J.H. Van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, Frederik Muller, Amsterdam, 1884.
- [10] C.H. Desch, "Henry Louis Le Chatelier. 1850-1936", *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society*, 1938, **2**(6), 251, JSTOR, www.jstor.org/stable/769060.
- [11] http://www.dimms.eu/images/cms/Prova_di_indeformabilita.pdf.
- [12] H. Le Chatelier, *Experimental Researches on the Constitution of Hydraulic Mortars* (Translated by J. L. Mack), McGraw Publishing Company, New York, 1905.
- [13] L. Guillet, *Rev. Metallurgie*, 1937, **34**(1), 84.
- [14] M. Taddia, **Solvay (1863-2013). L'impresa e il leader fondatore**. *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 2013 Serie V, Vol. 37, Parte 2, Tomo 2, p. 31.
- [15] H. Le Chatelier, *Comptes Rendus Hebd. l'Académie Des Sci*, 1882, **94**, 867.
- [16] H. Le Chatelier, *Comptes Rendus Hebd. l'Académie Des Sci*, 1883, **96**, 1056.
- [17] A. Rohde, *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 1988, **110**(4), 375.
- [18] H. Le Chatelier, *Observations préliminaires au sujet de la decomposition des ciments à la mer*, Dunod, Paris, 1904

Henry Le Chatelier: First, Modern Interpreter of Cement Chemistry

Speaking among chemists, the name of Henry Le Chatelier (1850-1936) first of all brings to the mind the well-known law that regulates the evolution of a chemical equilibrium subjected to an external perturbation. He also contributed significantly to the industrial inorganic chemistry, chemical metallurgy and technology. Here we speak of him above all as the first, modern interpreter of cement chemistry.